

LIQUID CRYSTAL SEALER AND LIQUID CRYSTALLINE CELL

Patent number: JP10273644
Publication date: 1998-10-13
Inventor: HIRANO MASAHIRO; NIIMOTO HARUKI
Applicant: NIPPON KAYAKU KK; HITACHI LTD
Classification:
- international: **C08J3/20; C08L61/06; C08L63/00; C08L63/02; C09K3/10; G02F1/1339; C08J3/20; C08L61/00; C08L63/00; C09K3/10; G02F1/13; (IPC1-7): C09K3/10; C08J3/20; C08L61/06; C08L63/00; C08L63/02; G02F1/1339**
- european:
Application number: JP19970092894 19970328
Priority number(s): JP19970092894 19970328

Report a data error here

Abstract of JP10273644

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject sealer capable of manifesting an excellent adhesion, moisture proof reliability and flexibility by using a liquid epoxy resin, a hardening agent comprising a specific resin, a filler having a specified particle diameter and a hardening promoter as principal ingredients. **SOLUTION:** This sealer consists essentially of (A) a liquid epoxy resin (preferably a bisphenol-A type epoxy resin, etc., having $\leq 1,500$ ppm total chlorine content), (B) a novolak resin having ≤ 75 deg.C softening point by a ball and ring method (preferably a phenolic novolak resin containing 20-80 wt.% two-ring body), (C) a filler having $\leq 10 \mu m$ particle diameter (preferably a fused silica, a crystal silica, silicon nitride, etc.), and (D) a hardening promoter, and the softening point of the (melted) mixture of the components A and B measured by a boil and ring method is ≤ 50 deg.C. A liquid crystal cell sealed by the sealer is excellent in adhesive strength, moisture proof reliability and flexibility. Further, the production of the liquid crystal cell is performed at a room temperature.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-273644

(43) 公開日 平成10年(1998)10月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10	Z
C 0 8 J 3/20	C F C	C 0 8 J 3/20	C F C A C F C B
C 0 8 L 61/06 63/00		C 0 8 L 61/06 63/00	B
審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平9-92894	(71) 出願人	000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(22) 出願日	平成9年(1997)3月28日	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
		(72) 発明者	平野 雅浩 埼玉県上尾市上473-1
		(72) 発明者	新本 昭樹 埼玉県与野市鈴谷7-6-2-906
		(74) 代理人	弁理士 武 顯次郎

(54) 【発明の名称】 液晶シール剤及び液晶セル

(57) 【要約】

【課題】液晶セル製造時に上下ガラス基板の貼り合わせが常温で可能で、かつ、接着強度と耐湿信頼性、可撓性に優れた液晶シール剤の開発。

【解決手段】(a) 液状エポキシ樹脂、(b) 環球法による軟化点が75℃以下のノボラック樹脂からなる硬化剤、(c) 粒径が10μm以下の充填剤、及び(d) 硬化促進剤を必須成分とし、(a) 成分と(b) 成分の混合物が液状であるか又は環球法の測定で50℃以下の軟化点を有することを特徴とする液晶シール剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a)液状エポキシ樹脂、(b)環球法による軟化点が75℃以下のノボラック樹脂からなる硬化剤、(c)粒径が10μm以下の充填剤、及び(d)硬化促進剤を必須成分とし、(a)成分と(b)成分の混合物が液状であるか又は環球法の測定で50℃以下の軟化点を有することを特徴とする液晶シール剤。

【請求項2】液状エポキシ樹脂中の全塩素量が1500ppm以下である請求項1の液晶シール剤

【請求項3】液状エポキシ樹脂がビスフェノールA型液状エポキシ樹脂及び／又はビスフェノールF型液状エポキシ樹脂である請求項1又は2の液晶シール剤

【請求項4】硬化剤が二核体を20～80重量%含むノボラック樹脂からなる硬化剤である請求項1乃至3のいずれか一項の液晶シール剤

【請求項5】充填剤の平均粒径が2μm以下である請求項1乃至4のいずれか一項の液晶シール剤

【請求項6】充填剤の含有量が全液晶シール剤中の5～30体積%である請求項1乃至5のいずれか一項の液晶シール剤

【請求項7】充填剤がアルミナ及び／又はシリカである請求項1乃至6のいずれか一項の液晶シール剤

【請求項8】硬化促進剤が潜在性硬化促進剤である請求項1乃至7のいずれか一項の液晶シール剤

【請求項9】潜在性硬化促進剤が固体分散型のイミダゾール類で、かつその平均粒径が6μm以下である請求項8の液晶シール剤

【請求項10】潜在性硬化促進剤がアミンアダクトで、かつその平均粒径が6μm以下である請求項8の液晶シール剤

【請求項11】カップリング剤を含有していることを特徴とする請求項1乃至10のいずれか一項の液晶シール剤

【請求項12】カップリング剤がアミノシラン系カップリング剤である請求項11の液晶シール剤

【請求項13】請求項1乃至12のいずれか一項記載の液晶シール剤でシールされた液晶セル

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶シール剤及びそれを用いた液晶セルに関する。

【0002】

【従来の技術】液晶セルを作成するに当たっては、液晶シール剤をディスペンサー、或いはスクリーン印刷等の方法よりガラス基板に塗布後、通常、加熱または加熱無しでレベリングを行った後に、上下ガラス基板をアライメントマークを用いて高精度に貼り合わせて、シール剤をプレスするというプロセスで上下ガラス基板の貼り合わせを行っている。ここで使用する液晶シール剤には、現在、主として熱硬化型エポキシ樹脂が使用されている

が、エポキシ樹脂の硬化剤として、アミン類、イミダゾール類、ヒドラジド類を使用した液晶シール剤は、接着性、耐湿信頼性に劣るという問題点を有している。この問題点を解決する方法として特公昭59-24403号ではフェノールノボラック樹脂をエポキシ樹脂の硬化剤とし、溶剤を添加して塗布作業のできる液状にした液晶シール剤が耐湿性に優れることを示している。

【0003】しかし、この液晶シール剤は、3核体以上のフェノールノボラック樹脂を使用しており、この液晶シール剤を使用して上下ガラス基板の貼り合わせを行う場合、該フェノールノボラック樹脂は軟化点が80℃以上の固体で、脱溶剤する過程で、通常ではシール剤の樹脂成分が固化するため、この上下ガラス基板を加熱する事によりシール剤を加熱溶解して貼り合わせを行わなくてはならなかった。又、近年このガラス基板はますます大型化してきており、加熱しながら貼り合わせた場合、上下のガラス基板の温度差及びガラス基板の場所による温度差による熱膨張の違いで、高精度に上下のガラス基板を貼り合わせることが困難となってきた。この問題を解決する方法として常温でガラス基板を貼り合わせる方法が考えられているが、フェノールノボラック樹脂を硬化剤とする液晶シール剤で常温で貼り合わせ可能なシール剤は未だ知られていない。

【0004】更に、最近の液晶セルは、大きなガラス基板に多数の電極を形成後、上下基板を貼り合わせて組み立てた後に、1個1個の液晶セルに分断するマルチ加工プロセスをとっているが、その加工枚数も従来の1枚取りから2枚取り、4枚取り、6枚取り、9枚取りへとガラス基板自体もますます大型化している。更に、近年液晶セル自体もますます大型化してきているため、マルチ加工プロセス時にシール部にかかる応力は従来に比し格段に大きくなってきている。そのため、シール部に強い力がかかった場合、シール部の剥離が生じるという問題がでてきた。これには接着性、可撓性に優れるシール剤が求められるが、従来のアミン類、イミダゾール類、ヒドラジド類を硬化剤としたシール剤は接着性に劣り、3核体以上のフェノールノボラック樹脂を硬化剤としたシール剤は、硬くて脆いという欠点を有するため、ガラス基板、液晶セルの大型化に対応できなくなっている。また、液晶セルの大型化に伴ってシール線長が長くなってきていることから更に耐湿信頼性に優れる、そして、シールの線幅の狭小化からガラス基板との密着性に優れ且つ可撓性のあるシール剤が求められてきている。更に、液晶シール剤の作業性についても、粘度の増粘の少ない、ポットライフの長いシール剤が求められてきている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、液晶セル製造時に上下ガラス基板の貼り合わせが常温で可能で、かつ、接着強度と耐湿信頼性、可撓性に優れた液晶シール

剤を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記した課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成させたものである。即ち本発明は、

(1) (a) 液状エポキシ樹脂、(b) 環球法による軟化点が75℃以下のノボラック樹脂からなる硬化剤、

(c) 粒径が10μm以下の充填剤、及び(d) 硬化促進剤を必須成分とし、(a) 成分と(b) 成分の混合物が液状であるか又は環球法の測定で50℃以下の軟化点を有することを特徴とする液晶シール剤

(2) (1) の液状エポキシ樹脂の全塩素量が1500ppm以下である(1) の液晶シール剤

(3) (1) の液状エポキシ樹脂がビスフェノールA型液状エポキシ樹脂及び/又はビスフェノールF型液状エポキシ樹脂である(1) 又は(2) の液晶シール剤

(4) 硬化剤が20～80重量%の二核体を含むノボラック樹脂からなる硬化剤である(1) 乃至(3) の液晶シール剤

(5) (1) の充填剤の平均粒径が2μm以下である(1) 乃至(4) の液晶シール剤

(6) (1) の充填剤の含有量が全液晶シール剤中の5～30体積%である(1) 乃至(5) の液晶シール剤

(7) (1) の充填剤がアルミナ及び/又はシリカである(1) 乃至(6) の液晶シール剤

【0007】(8) (1) の硬化促進剤が潜在性硬化促進剤である(1) 乃至(7) の液晶シール剤

(9) (8) の潜在性硬化促進剤が固体分散型のイミダゾール類で、かつその平均粒径が6μm以下である

(8) の液晶シール剤

(10) (8) の潜在性硬化促進剤がアミンアダクトで、かつその平均粒径が6μm以下である(8) の液晶シール剤

(11) カップリング剤を含有していることを特徴とする(1) 乃至(10) の液晶シール剤

(12) (11) のカップリング剤がアミノシラン系カップリング剤である(11) の液晶シール剤

(13) (1) 乃至(12) 記載の液晶シール剤でシールされた液晶セル

を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の液晶シール剤は、(a) 液状エポキシ樹脂、(b) 環球法による軟化点が75℃以下のノボラック樹脂からなる硬化剤、(c) 粒径が10μm以下の充填剤、及び(d) 硬化促進剤を必須成分とする。

【0009】本発明で用いられる液状エポキシ樹脂

(a) としては特に限定されるものではなく、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、N、N-ジグリシジル-*o*-トリイジン、

N、N-ジグリシジルアニリン、フェニルグリシジリエーテル、レゾルシノールジグリシジリエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジリエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジリエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジリエーテル、(3, 4-3', 4' エポキシシクロ) ヘキシルメチルヘキサカルボキシレート、ヘキサヒドロ無水フタル酸ジグリシジリエステル等の一般に製造、販売されているエポキシ樹脂が挙げられるが、好ましくはビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、N、N-ジグリシジル-*o*-トリイジン、N、N-ジグリシジルアニリン、(3, 4-3', 4' エポキシシクロ) ヘキシルメチルヘキサカルボキシレート、ヘキサヒドロ無水フタル酸ジグリシジリエステルであり、更に好ましくはビスフェノールA型エポキシ樹脂及び/又はビスフェノールF型エポキシ樹脂である。これらの液状エポキシ樹脂は、2種以上を混合して用いても良い。これらの液状エポキシ樹脂は、常温で液状であるため、液晶セル製造時の上下ガラス基板の貼り合わせ時の液晶シール剤の樹脂粘度が低く、常温での貼り合わせが可能となり、且つギャップ形成が容易となる。

【0010】本発明で使用する液状エポキシ樹脂のエポキシ等量は230以下、好ましくは210以下、更に好ましくは190以下である。230以上では硬化剤との反応性が劣り、作業性も問題が出て来る。又、本発明に使用する液状エポキシ樹脂の全塩素量は1500ppm以下、好ましくは1200以下、更に好ましくは1000以下である。全塩素量が1500以上では液晶セルのITO電極の腐食が著しくなる。尚、エポキシ等量はJIS K7236により、又全塩素量は加水分解法により測定される(以下同じ)。

【0011】本発明で用いられる硬化剤(b) としては、環球法による軟化点が通常75℃以下、好ましくは65℃以下、さらに好ましくは50℃以下のノボラック樹脂であり、各種のフェノール性水酸基を有する化合物を原料とするノボラック樹脂が好ましい。軟化点はJIS K7234に規定される環球法により測定される。

【0012】ノボラック樹脂としては、例えばビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4, 4'-ビフェニルフェノール、2, 2', 6, 6'-テトラメチル-4, 4'-ビフェニルフェノール、2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリスヒドロキシフェニルメタン、ピロガロール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、1, 1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン等のポリフェノール化合物、フェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ブロム化ビスフェノール類、

ルA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂等のフェノール系ノボラック樹脂が挙げられ、好ましくはフェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂であり、更に好ましくはフェノール、クレゾール類、オクチルフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフトール類等の各種フェノール類を原料とするノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂であり、特に好ましくはフェノールを原料とするフェノールノボラック樹脂、クレゾール類を原料とする

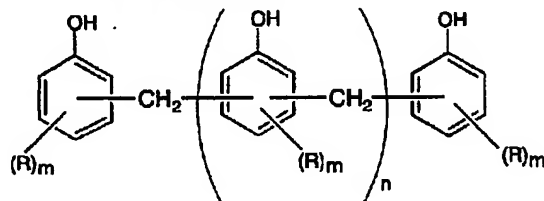
＊クレゾールノボラック樹脂である。

【0013】これらのノボラック樹脂は単独で又は2種以上を混合して使用される。又、本発明で用いられるノボラック樹脂の使用量は、シール剤中のエポキシ樹脂のエポキシ等量に対して、ノボラック樹脂中の水酸基の等量として0.6～1.4化学当量、好ましくは0.9～1.1化学当量である。又、ノボラック樹脂は、その製造工程から、通常分子中に2個のフェノール性水酸基を有する2核体と分子中に3個以上のフェノール性水酸基を有するものの混合物として得られる。本発明で使用される好ましいフェノール系ノボラック樹脂は、2核体の含有量が20～80重量%、好ましくは25～70重量%、より好ましくは30～50重量%のものである。

【0014】本発明で用いられる好ましいノボラック樹脂はモノフェノール類を原料とするノボラックで、下記一般式

【0015】

【化1】



【0016】(式中Rは、水素、低級アルキル、低級アルコキシまたはハロゲンを示し、mは1～3の整数を示しmが2または3の時Rは異なった種類であっても良い。nは0又は正の整数を示す。)で表されるものである。

【0017】上記式において、低級アルキルとしては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル等のC1～C4のアルキルが、低級アルコキシとしては、例えばメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、t-ブトキシ等のC1～C4のアルコキシが、ハロゲンとしては、例えば臭素等があげられる。nにおける正の整数は1～10が好ましい。

【0018】本発明で使用するフェノール系ノボラック樹脂からなる硬化剤は上記式の化合物において、n=1以上である成分は軟化点が高いので、n=0である成分が存在している方が好ましく、その存在量は、ノボラック樹脂中通常20～80重量%、好ましくは25～70重量%、より好ましくは30～50重量%程度である(残りはn=1以上である成分)。

【0019】上記フェノール系ノボラック樹脂と液状エポキシ樹脂との混合物は常温で液状であるか又は環球法の測定で50℃以下の軟化点を有するものであることが

好ましい。又、本発明で使用するフェノール系ノボラック樹脂からなる硬化剤は、好ましくはエポキシ当量が230以下の液状エポキシ樹脂との組み合わせにおいて、ガラス基板との接着性と耐湿信頼性が優れている。フェノール系ノボラック樹脂のエポキシ樹脂との反応において、2核体(例えば上記式においてn=0の化合物)のフェノールノボラック樹脂は、3核体以上(例えば上記式においてn=1の化合物)のフェノールノボラック硬化剤の硬化による3次元架橋構造に対して、線形に架橋するために、剛直な構造に可撓性がでるために、ガラス基板との接着性が向上している。更に、本発明で用いられるフェノールノボラック樹脂は軟化点が75℃以下と低いために、液晶セル製造時の上下ガラス基板貼り合わせプロセス時の液晶シール剤の樹脂粘度が低いものとなり、貼り合わせ、ギャップ形成が容易になる。

【0020】本発明で使用する充填剤(c)としては、熔融シリカ、結晶シリカ、シリコンカーバイド、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸リチウムアルミニウム、珪酸ジルコニウム、チタン酸バリウム、硝子繊維、炭素繊維、二硫化モリブデン、アスベスト等が挙げられ、好

ましくは溶融シリカ、結晶シリカ、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレイ、アルミナ、水酸化アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウムであり、更に好ましくは溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナである。これら充填剤は2種以上を混合して用いても良く、特に好ましくはシリカとアルミナを併用した場合である。

【0021】本発明で用いられる充填剤の最大粒径は、レーザー法の測定で10 μ m以下、好ましくは6 μ m以下、更に好ましくは4 μ m以下であり、特に好ましくは4 μ m以下でその平均粒径が2 μ m以下のものである。10 μ mより充填剤の粒径が大きいと、液晶セル製造時の上下ガラス基板の貼り合わせ後のギャップ形成がうまくできない。このような充填剤のシリカは、例えば、溶融シリカ又は結晶シリカを破碎し、分級することによって製造される。アルミナは、例えば、水酸化アルミニウムを焼成してできたアルミナ又は無水塩化アルミニウムの火焰加水分解によってできたアルミナ又はアンモニウム明ばんを焼成して得られたアルミナを粉碎、分級して製造される。

【0022】本発明で使用される充填剤の液晶シール剤中の含有量は、溶剤を除いた液晶シール剤中5～30体積%、より好ましくは15～25体積%である。充填剤の含有量が5体積%より低い場合、充填剤量が少ないため低粘度になり、液晶シール剤塗布後にガラス基板上でだれ、はじきが起り易くなり、シール形状が乱れてしまうおそれがある。又、充填剤の含有量が30体積%より多い場合、充填剤含有量が多すぎるため、つぶれにくく液晶セルのギャップ形成ができなくなってしまう。

【0023】本発明に用いられる硬化促進剤(d)としては、例えばイミダゾール類、イミダゾール類とフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、蔞酸等の多価カルボン酸類との塩類、ジシアジアンジアミド等のアミド類及び該アミド類とフェノール類、前記多価カルボン酸類、又はフォスフィン酸類との塩類、1,8-ジアザ-ビスクロ(5,4,0)ウンデセン-7等のジアザ化合物及び該ジアザ化合物とフェノール類、前記多価カルボン酸類、又はフォスフィン酸類との塩類、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のホスフィン類、2,4,6-トリシアミノメチルフェノール等のフェノール類、アミンアダクト等があげられる。

【0024】イミダゾール類としては、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1

-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6(2'-ウンデシルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6(2'-エチル,4-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸の2:3付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-3,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-ヒドロキシメチル-5-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-3,5-ジシアノエトキシメチルイミダゾール等があげられる。

【0025】これら硬化促進剤のうち好ましいものとしては、例えば2,4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸の2:3付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、イミダゾール類とフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、蔞酸等の多価カルボン酸類との塩類、アミンアダクト等があげられる。硬化促進剤の添加量は、エポキシ樹脂100重量部に対して0.5～20重量部好ましくは1～15重量部であり、更に好ましくは、2～10重量部である。

【0026】これら硬化促進剤は、潜在性硬化促進剤の形式で使用した方が、作業性の向上(ポットライフ時間の延長)等のメリットがあり、好ましい。潜在性硬化促進剤は、室温では固体で、加熱されることによって溶解し、初めて硬化促進剤として反応するという性質を有するもので、例えばこれら硬化促進剤をマイクロカプセルにしたマイクロカプセル型硬化促進剤や溶剤やエポキシ樹脂に溶解しにくい固体分散型の硬化促進剤(例えばイミダゾール類)、アミンアダクト等が挙げられる。

【0027】これら硬化促進剤のうち、固体分散型の潜在性硬化促進剤の平均粒径はレーザー法の測定で6 μ m以下、好ましくは4 μ m以下、より好ましくは3 μ m以下程度である。平均粒径が6 μ mより大きい潜在性硬化促進剤を使用すると、ディスペンサー塗布が難しく、また、塗布後の形状も均一でなく、そのため、シール後のシール形状も均一でなくなってしまう。また、平均粒径が6 μ mより大きい硬化促進剤を使用した液晶シール剤のシール後のシール部に充填剤の荒い粗密が確認される。

【0028】本発明の液晶シール剤は、上記の液状エポキシ樹脂(a)、環球法による軟化点が75℃以下のノボラック樹脂からなる硬化剤(b)、粒径が10 μ m以下の充填剤(c)、及び硬化促進剤(d)を必須成分と

し、(a)成分と(b)成分の(熔融)混合物の軟化点が環球法の測定で50℃以下、好ましくは40℃以下、より好ましくは30℃以下、更に好ましくは常温で液状であることを特徴とする。軟化点が50℃より高い場合には、溶剤を使用して液状の液晶シール剤とするが、この場合、溶剤の蒸発工程が必要であり、更に溶剤揮発後のシール剤が固形となり、液晶セル製造時の上下ガラス基板の貼り合わせは、上下ガラス基板への加熱無しで行うために、上下ガラス基板を貼り合わせる時に常温では液晶シール剤がつぶれないので、液晶セルの製造ができない。本発明の液晶シール剤が常温で液状である場合、その粘度は作業性を考慮すると200~400ポイズ(25℃)程度が適当である。

【0029】本発明の液晶シール剤には、1種又は2種以上の固形エポキシ樹脂を加えることが出来る。用いられる固形エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4,4'-ビフェニルフェノール、2,2',6,6'-テトラメチル-4,4'-ビフェニルフェノール、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリスヒドロキシフェニルメタン、ビロガロール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、1,1'-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン等のポリフェノール化合物のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂、フェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物、シクロヘキサン等の脂肪族骨格を有する脂環式エポキシ樹脂、イソシアヌル環、ヒダントイン環等の複素環を有する複素環式エポキシ樹脂、ブロム化ビスフェノールA、ブロム化ビスフェノールF、ブロム化ビスフェノールS、ブロム化フェノールノボラック、ブロム化クレゾールノボラック等のブロム化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂が挙げられ、その使用量は得られたシール剤の融点、作業性、物性に影響を与えない範囲で用いられる。又、この固形エポキシ樹脂の全塩素量は1500ppm以下、好ましくは1200以下、更に好ましくは1000以下である。全塩素量が1500以上では液晶セルのITO電極の腐食が著しくなる。

【0030】本発明の液晶シール剤には、カップリング剤を加えることが出来る。カップリング剤としては、例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-

グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N-(2-(ビニルベンジルアミノ)エチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のシラン系カップリング剤、イソプロピル(N-エチルアミノエチルアミノ)チタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、チタニウムジ(ジオクチルピロフォスフェート)オキシアセテート、テトライソプロピルジ(ジオクチルフォスファイト)チタネート、ネオアルコキシトリ(p-N-(β-アミノエチル)アミノフェニル)チタネート等のチタン系カップリング剤、Zr-アセチルアセトネート、Zr-メタクリレート、Zr-プロピオネート、ネオアルコキシジルコネート、ネオアルコキシトリスネオデカノイルジルコネート、ネオアルコキシトリス(ドデカノイル)ベンゼンスルフォニルジルコネート、ネオアルコキシトリス(エチレンジアミノエチル)ジルコネート、ネオアルコキシトリス(m-アミノフェニル)ジルコネート、アンモニウムジルコニウムカーボネート、Al-アセチルアセトネート、Al-メタクリレート、Al-プロピオネート等のジルコニウム、或いはアルミニウム系カップリング剤が挙げられるが、好ましくはシリコン系カップリング剤であり、更に好ましくはアミノシラン系カップリング剤である。カップリング剤を使用する事により耐湿信頼性が優れ、吸湿後の接着強度の低下が少ない液晶シール剤が得られる。

【0031】本発明の液晶シール剤は、作業性を向上させるために、粘度を低粘度化するために溶剤を添加しても良い。使用しうる溶剤としては、例えばアルコール系溶剤、エーテル系溶剤、アセテート系溶剤があげられ、これらは1種又は、2種以上を、単独で又は混合して、任意の比率で用いることができる。

【0032】アルコール系溶剤としては、例えばエタノール、イソプロピルアルコール等のアルキルアルコール類、3-メチル-3-メトキシブタノール、3-メチル-3-エトキシブタノール、3-メチル-3-n-プロポキシブタノール、3-メチル-3-イソプロポキシブタノール、3-メチル-3-n-ブトキシブタノール、3-メチル-3-イソブトキシブタノール、3-メチル-3-sec-ブトキシブタノール、3-メチル-3-tert-ブトキシブタノール等のアルコキシアルコール類があげられる。

【0033】エーテル系溶剤としては、例えば1価アルコールエーテル系溶剤、アルキレングリコールモノアルキルエーテル系溶剤、アルキレングリコールジアルキルエーテル系溶剤、ジアルキレングリコールアルキルエーテル系溶剤、トリアルキレングリコールアルキルエーテル系溶剤等があげられる。

【0034】1価アルコールエーテル系溶剤としては、例えば3-メチル-3-メトキシブタノールメチルエーテル、3-メチル-3-エトキシブタノールエチルエーテル、3-メチル-3-n-ブトキシブタノールエチルエーテル、3-メチル-3-イソブトキシブタノールプロピルエーテル、3-メチル-3-sec-ブトキシブタノールイソプロピルエーテル、3-メチル-3-tert-ブトキシブタノール-n-ブチルエーテル等があげられる。

【0035】アルキレングリコールモノアルキルエーテル系溶剤としては、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノイソブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-sec-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-tert-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノ-sec-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテル等があげられる。

【0036】アルキレングリコールジアルキルエーテル系溶剤としては、例えばプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジイソプロピルエーテル、プロピレングリコールジ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールジイソブチルエーテル、プロピレングリコールジ-sec-ブチルエーテル、プロピレングリコールジ-tert-ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールジイソブチルエーテル、エチレングリコールジ-sec-ブチルエーテル、エチレングリコールジ-tert-ブチルエーテル等があげられる。

【0037】ジアルキレングリコールアルキルエーテル系溶剤としては、例えばジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジ

プロピレングリコールジプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジイソブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ-sec-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ-tert-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジイソブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-sec-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-tert-ブチルエーテル等があげられる。

【0038】トリアルキレングリコールアルキルエーテル系溶剤としては、例えばトリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジプロピルエーテル、トリプロピレングリコールジイソプロピルエーテル、トリプロピレングリコールジ-n-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールジイソブチルエーテル、トリプロピレングリコールジ-sec-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールジ-tert-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジプロピルエーテル、トリエチレングリコールジイソプロピルエーテル、トリエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジイソブチルエーテル、トリエチレングリコールジ-sec-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジ-tert-ブチルエーテル等のアルキレングリコールジアルキルエーテル類等があげられる。

【0039】アセテート系溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-sec-ブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-sec-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-tert-ブチルエーテルアセ

テート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-エトキシブチルアセテート、3-メチル-3-プロポキシブチルアセテート、3-メチル-3-イソプロポキシブチルアセテート、3-メチル-3-n-ブトキシエチルアセテート、3-メチル-3-イソブトキシブチルアセテート、3-メチル-3-sec-ブトキシブチルアセテート、3-メチル-3-tert-ブトキシブチルアセテート等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、トリプロピレングリコールジアセテート、酢酸ブチル等の溶媒が挙げられる。

【0040】溶剤の使用量は、液晶シール剤がディスペンサー或いはスクリーン印刷等の方法で塗布できる粘度、例えば200~400ポイズ(25℃)、に調整するのに必要な任意の量を用いることができ、通常、液晶シール剤中の不揮発成分が70重量%以上、好ましくは85~95重量%になるように使用する。

【0041】本発明の液晶シール剤は、前記したエポキシ樹脂、ノボラック樹脂、必要に応じて溶剤を添加し、加熱混合攪拌により溶解し、さらに、充填剤、硬化促進剤、必要に応じカップリング剤、消泡剤、レベリング剤等の所定量を添加し、公知の混合装置、例えばボールミル、サンドミル、3本ロール等により混合することにより製造する事が出来る。

【0042】本発明の液晶セルは、ガラス基板に所定の電極を形成した一対の基板を所定の間隔に対向配置し、周囲を本発明の液晶シール剤でシールし、その間隙に液晶を封入したものである。その製法としては、例えば本発明の液晶シール剤に、ガラスファイバー等のスペーサー(間隙制御材)を添加後、該一対の基板の一方にディスペンサーにより該液晶シール剤を塗布した後、例えば100℃10分間の加熱で溶剤を蒸発させ、ついで上下ガラス基板を貼り合わせ、プレスにてギャップ出しを行い、160~180℃で1~2時間硬化することにより得ることができる。このようにして得られた本発明の液晶セルは接着性、耐湿熱性に優れたものである。スペーサーとしては、例えばガラスファイバー、ガラスビーズ等があげられる。その直径は、目的に応じ異なるが、通常2~10μm、好ましくは4~7μmである。その使用量は、溶剤を除く本発明の液晶シール剤100重量部に対し0.1~4重量部、好ましくは0.5~2重量部、更に、好ましくは0.9~1.5重量部程度である。

【0043】

【実施例】以下に実施例をあげ本発明を更に詳しく説明する。

表1

*

*【0044】実施例1

エポキシ樹脂としてエポキシ当量が185の液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂(RE-310S、全塩素量500ppm、日本化薬製)100g、硬化剤として軟化点が50℃であるフェノールノボラック樹脂(PN-152、日本化薬製)54gを溶剤のプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート40gに加熱溶解させる。この樹脂溶液に充填剤として粒径が3μm以下(平均粒径1.5μm以下)のシリカ32g、粒径が0.5μm以下(平均粒径0.5μm以下)のアルミナ83g、カップリング剤としてN-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン20gを3本ロールにより混合分散し、硬化促進剤として平均粒径が3μm以下の2MAOK-PW(四国化成製)5gを添加して本発明の液晶シール剤を得た。このエポキシ樹脂とフェノールノボラック樹脂の混合物は、25℃で液状で粘度は10000ポイズ(25℃)であった。

【0045】ガラス基板貼り合わせギャップ形成テスト
得られた液晶シール剤100gにスペーサーとして7μmのグラスファイバー1gを添加して混合攪拌を行う。この液晶シール剤を50mm×50mmのガラス基板上にディスペンサーで塗布し、ホットプレート加熱により、溶剤の揮発を行った後、25℃でそのガラス基板に同サイズのガラス基板を重ね合わせ、荷重をかける。この時点で、液晶シール剤がつぶれて上下ガラス基板が密着しているか確認する(ガラス基板の重ね合わせテスト)。その後、140℃のホットプレート上で荷重をかけてつぶして、7μmのスペーサーの厚みまで液晶シール剤がつぶれたかどうか顕微鏡にて確認する(ガラス基板のギャップ形成テスト)。その結果を表2に示した。

【0046】耐湿接着強度テスト

得られた液晶シール剤100gにスペーサーとして7μmのグラスファイバー1gを添加して混合攪拌を行う。この液晶シール剤を50mm×50mmのガラス基板上にディスペンサーで塗布し、ホットプレート加熱で溶剤揮発を行い、その液晶シール剤上に2mm×2mmのガラス片を貼り合わせ180℃で1時間硬化した後、121℃、2気圧、湿度100%の条件でプレシャークッカーテストを行い、せん断接着強度を測定した。その結果を表2に示した。

【0047】実施例2~5、比較例1、2

表1の処方に従って配合し、実施例1と同様に本発明又は比較用の液晶シール剤を得、同様に評価した。評価結果は、表2に示した。表2からわかるように、実施例2~5は、常温貼り合わせ性と耐湿性に優れている事がわかる。

【0048】

【表1】

実 施 例

比 較 例

1 2 3 4 5 1 2

エポキシ樹脂

A (液状: エポキシ当量185) 100 85 100 100 100 - 100

B (固体状: エポキシ当量480) - 15 - - - 100 -

硬化剤

A (軟化点50℃) 54 30 54 54 54 - -

B (軟化点80℃) - 17 - - - 24 -

C - - - - - - 15

充填剤

粒径3 μm 以下のシリカ 32 32 95 - 32 15 15粒径0.5 μm 以下のアルミナ 83 83 - 125 83 50 50

硬化促進剤

A - - - - 5 - -

アミンアダクト 8 8 8 8 - - -

2エチル4メチルイミダゾール - - - - - 2 -

溶剤

シランカップリング剤 40 55 40 40 40 58 50

シランカップリング剤

20 20 20 20 20 - -

ノボラック樹脂の軟化点

50 60 50 50 50 80 -

エポキシ樹脂と硬化剤の混合物の軟化点

液 35 液 液 液 75 -

【0049】使用原料の説明

* 硬化促進剤

エポキシ樹脂

液状エポキシ樹脂A: ビスフェノールA型エポキシ樹脂
(RE-310S 日本化薬製)固体状エポキシ樹脂B: ビスフェノールA型エポキシ樹脂
(エピコート1001 油化シェル製)

硬化剤

硬化剤A: フェノールノボラック樹脂 (PN-152:
二核体含有率40%日本化薬製)硬化剤B: フェノールノボラック樹脂 (PN-80:
二核体含有率12% 日本化薬製)硬化剤C: 2, 4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミ
ダゾリル(1)')エチル-s-トリアジン・イソシア
ヌール酸付加物 (2MAOK-PW 四国化成製) *硬化促進剤A: 2, 4-ジアミノ-6-(2'-メチル
イミダゾリル(1)')エチル-s-トリアジン・イソ
シアヌール酸付加物 (2MAOK-PW 四国化成製)
アミンアダクト (平均粒径3 μm 以下) アミキュアM
Y-H 味の素製2エチル4メチルイミダゾール
2E4MZ 四国化成製

溶剤

30 プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート
シランカップリング剤
N-フェニル-N'-アミノプロピルトリメトキシシラン
(KBM-573 信越化学工業製)

【0050】

【表2】

表2

実 施 例

比 較 例

1 2 3 4 5 1 2

ガラス基板の重ね合わせ ○ ○ ○ ○ ○ × ○

ガラス基板のギャップ形成 ○ ○ ○ ○ ○ △ ○

耐湿テスト後の接着強度 (kg/cm^2)

300 290 312 322 300 240 50

【0051】○: 貼り合わせ良好

△: 常温でのガラス基板の貼り合わせはできないが、加
熱により液晶シール剤が溶融するので、加熱時のギャ
ップだしが可能。

×: 貼り合わせ不良

【0052】表2から明らかなように、本発明の液晶シ
ール剤は液晶セル製造時の上下ガラス基板の常温における重ね合わせ性、ギャップ形成性が良好で、又耐湿性に
優れることがわかる。

【0053】

【発明の効果】本発明の液晶シール剤を使用すること
により液晶セル製造時の上下ガラス基板の貼り合わせが常
温で可能で、かつ、接着強度と耐湿信頼性、可撓性に優
れた液晶セルの製造が可能になった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 63/02

C 0 8 L 63/02

G 0 2 F 1/1339

5 0 5

G 0 2 F 1/1339

5 0 5

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-273644

(43)Date of publication of application : 13.10.1998

(51)Int.Cl. C09K 3/10
C08J 3/20
C08L 61/06
C08L 63/00
C08L 63/02
G02F 1/1339

(21)Application number : 09-092894

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD
HITACHI LTD

(22)Date of filing : 28.03.1997

(72)Inventor : HIRANO MASAHIRO
NIIMOTO HARUKI

(54) LIQUID CRYSTAL SEALER AND LIQUID CRYSTALLINE CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject sealer capable of manifesting an excellent adhesion, moisture proof reliability and flexibility by using a liquid epoxy resin, a hardening agent comprising a specific resin, a filler having a specified particle diameter and a hardening promoter as principal ingredients.

SOLUTION: This sealer consists essentially of (A) a liquid epoxy resin (preferably a bisphenol-A type epoxy resin, etc., having $\leq 1,500$ ppm total chlorine content), (B) a novolak resin having $\leq 75^\circ$ C softening point by a ball and ring method (preferably a phenolic novolak resin containing 20-80 wt.% two-ring body), (C) a filler having $\leq 10 \mu\text{m}$ particle diameter (preferably a fused silica, a crystal silica, silicon nitride, etc.), and (D) a hardening promoter, and the softening point of the (melted) mixture of the components A and B measured by a boil and ring method is $\leq 50^\circ$ C. A liquid crystal cell sealed by the sealer is excellent in adhesive strength, moisture proof reliability and flexibility. Further, the production of the liquid crystal cell is performed at a room temperature.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.02.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) The liquid crystal sealing compound which the curing agent and (c) particle size which the softening temperature by the liquefied epoxy resin and (b) ring and ball method becomes from novolak resin 75 degrees C or less use a bulking agent 10 micrometers or less and the (d) hardening accelerator as an indispensable component, and is characterized by the mixture of the (a) component and the (b) component being liquefied, or having softening temperature 50 degrees C or less by measurement of a ring and ball method.

[Claim 2] The liquid crystal sealing compound [claim 3] of claim 1 all whose chlorinity in a liquefied epoxy resin is 1500 ppm or less Claim 1 or 2 liquid crystal sealing compounds [claim 4] whose liquefied epoxy resins are the bisphenol A mold liquefied epoxy resin and/or a bisphenol female mold liquefied epoxy resin The liquid crystal sealing compound of claim 1 which is the curing agent with which a curing agent consists of novolak resin which contains a dikaryon 20 to 80% of the weight thru/or any 1 term of 3 [claim 5] The liquid crystal sealing compound of claim 1 whose mean particle diameter of a bulking agent is 2 micrometers or less thru/or any 1 term of 4 [claim 6] The liquid crystal sealing compound of claim 1 whose content of a bulking agent is five to 30 volume [in / all / a liquid crystal sealing compound] % thru/or any 1 term of 5 [claim 7] The liquid crystal sealing compound of claim 1 whose bulking agents are an alumina and/or a silica thru/or any 1 term of 6 [claim 8] The liquid crystal sealing compound of claim 1 whose hardening accelerator is a latency hardening accelerator thru/or any 1 term of 7 [claim 9] The liquid crystal sealing compound [claim 10] of claim 8 whose latency hardening accelerators are the imidazole derivatives of solid-state distributed process input output equipment and the mean particle diameter of whose is 6 micrometers or less The liquid crystal sealing compound [claim 11] of claim 8 whose latency hardening accelerator is amine adduct and the mean particle diameter of whose is 6 micrometers or less The liquid crystal sealing compound of claim 1 characterized by containing the coupling agent thru/or any 1 term of 10 [claim 12] The liquid crystal sealing compound [claim 13] of claim 11 whose coupling agent is an amino silane system coupling agent The liquid crystal cell by which the seal was carried out by claim 1 thru/or the liquid crystal sealing compound of 12 given in any 1 term

[Translation done.]

NOTICES

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1 This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2 *** shows the word which can not be translated.
- 3 In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the liquid crystal cell which used a liquid crystal sealing compound and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] From approaches, such as a dispenser or screen-stencil, if in charge of creating a liquid crystal cell, after performing leveling without heating or heating for a liquid crystal sealing compound, an alignment mark is used, a vertical glass substrate is stuck on high degree of accuracy, and lamination of a vertical glass substrate is usually performed in the process of pressing a sealing compound, after applying to a glass substrate. In the liquid crystal sealing compound used here, current and the liquid crystal sealing compound which used amines, imidazole derivatives, and Hydrazide as a curing agent of an epoxy resin although the heat-curing mold epoxy resin was mainly used have the trouble of being inferior to an adhesive property and humidity-tolerant reliability. JP 59-24403 B shows that the liquid crystal sealing compound whose spreading uses phenol novolak resin as the curing agent of an epoxy resin, adds a solvent, and is possible and which was made liquefied is excellent in moisture resistance as an approach of solving this trouble.

[0003] However, in the process which softening temperature is a solid-state 80 degrees C or more, and carries out desolvation, when this liquid crystal sealing compound was using the phenol novolak resin of three or more nucleides and lamination of a vertical glass substrate was performed using this liquid crystal sealing compound, in order that the resinous principle of a sealing compound might solidify, by heating this vertical glass substrate, this phenol novolak resin had to carry out heating fusion of the sealing compound, and had to perform lamination by usual. Moreover, when sticking having enlarged this glass substrate increasingly in recent years, and heating, it is the difference in the thermal expansion by the temperature gradient of an up-and-down glass substrate, and the temperature gradient by the location of a glass substrate, and it has become difficult to stick an up-and-down glass substrate on high degree of accuracy. Although how to stick a glass substrate in ordinary temperature as an approach of solving this problem is considered, the sealing compound in which lamination is possible is not yet known for ordinary temperature by the liquid crystal sealing compound which uses phenol novolak resin as a curing agent.

[0004] Furthermore, although the multi-processing process divided to the liquid crystal cell of every piece after sticking the vertical substrate after forming many electrodes in a glass substrate with the latest big liquid crystal cell and assembling was taken, two sheets were taken from one-sheet picking of the former [number of sheets / the / processing], four sheets were taken, six sheets were taken, and the glass substrate itself is increasingly enlarged to nine-sheet picking furthermore, since the liquid crystal cell itself is enlarged increasingly in recent years, the stress applied to the seal section at the time of a multi-processing process is compared with the former, is boiled markedly, and is becoming large. Therefore, when the force strong against the seal section was applied, the problem that exfoliation of the seal section arose cropped up. The sealing compound which used the conventional amines, imidazole derivatives, and Hydrazide as the curing agent is inferior to an adhesive property, and since the sealing compound which used the phenol novolak resin of

<http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran/web.cgi.ejje>

2006/03/20

three or more nucleides as the curing agent has the fault that it is hard and weak, it is becoming impossible to correspond to enlargement of a glass substrate and a liquid crystal cell, although this is asked for the sealing compound which is excellent in an adhesive property and flexibility. Moreover, and it excels in humidity-tolerant reliability further from seal line length becoming long with enlargement of a liquid crystal cell, the sealing compound which is excellent in adhesion with a glass substrate from narrow-ization of the line breadth of a seal, and has flexibility has been called for. Furthermore, the sealing compound with long pot life with little [workability / of a liquid crystal sealing compound] thickening of viscosity has been called for.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The liquid crystal sealing compound which the lamination of a vertical glass substrate was possible for this invention in ordinary temperature at the time of liquid crystal cell manufacture, and was excellent in bond strength, humidity-tolerant reliability, and flexibility at it is offered.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention persons complete this invention, as a result of repeating research wholeheartedly that the above mentioned technical problem should be solved. Namely, the curing agent with which the softening temperature according [this invention] to a (1) (a) liquefied epoxy resin and the (b) ring and ball method consists of novolak resin 75 degrees C or less, (c) Particle size uses a bulking agent 10 micrometers or less and the (d) hardening accelerator as an indispensable component. (a) [whether the mixture of a component and the (b) component is liquefied, and] By measurement of a ring and ball method, or softening temperature 50 degrees C or less Having (1) whose liquefied epoxy resins of the liquid crystal sealing compound (3) of (1) all whose chlorinity of the liquefied epoxy resin of the liquid crystal sealing compound (2) by which it is characterized, and (1) is 1500 ppm or less, and (1) are the bisphenol A mold liquefied epoxy resin and/or a bisphenol female mold liquefied epoxy resin Or (2) liquid crystal sealing compounds (4) A curing agent 20 - 80% of the weight of a dicarboxyl (1) which is the curing agent which consists of included novolak resin — or The bulking agent of (1) whose content of the bulking agent of (1) whose mean particle diameter of the bulking agent of the liquid crystal sealing compound (5) of (3) and (1) is 2 micrometers or less thru/or the liquid crystal sealing compound (6) of (4) and (1) is 5 in [all] liquid crystal sealing compound - 30 volume % thru/or the liquid crystal sealing compound (7) of (5) and (1) An alumina And/or, (1) thru/or (6) liquid crystal sealing compounds [0007] which is a silica By the imidazole derivatives of solid-state distributed process input output equipment, the latency hardening accelerator of the liquid crystal sealing compound (9) of (1) thru/or (7) and (8) whose hardening accelerator of (8) and (1) is a latency hardening accelerator The latency hardening accelerator of the liquid crystal sealing compound (10) of (8) the mean particle diameter of whose is 6 micrometers or less, and (8) and by amine adduct And the mean particle diameter is 6 micrometers or less. The liquid crystal sealing-compound (11) coupling agent of (8) The coupling agent of (1) characterized by containing thru/or the liquid crystal sealing compound (12) of (10) and (1) offers the liquid crystal cell by which the seal was carried out by the liquid crystal sealing compound the liquid crystal sealing compound (13) of (11) which is an amino silane system coupling agent. (1), or given in (12).

[0008]

[Embodiment of the Invention] The curing agent and (c) particle size which the softening temperature according [the liquid crystal sealing compound of this invention] to (a) liquefied epoxy resin and the (b) ring and ball method becomes from novolak resin 75 degrees C or less use a bulking agent 10 micrometers or less and the (d) hardening accelerator as an indispensable component.

[0009] It is not what is limited especially as a liquefied epoxy resin (a) used by this invention. For example, the bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, N and N-diglycidyl-ortho toluidine, N, and N-diglycidyl aniline, Phenyl glycidyl ether, resorcinol diglycidyl ether, 1, 6-hexanediol diglycidyl ether, trimethylolpropane triglycidyl ether. Although the epoxy

<http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran/web.cgi.ejje>

2006/03/20

resin currently generally [polypropylene glycol diglycidyl ether, hexyl (3 and 4-3', 4' epoxy cyclo) methyl hexane carboxylate, hexahydro phthalic anhydride diglycidyl ester, etc.] manufactured and sold is mentioned Preferably The bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, N and N-diglycidyl-ortho toluidine, N, and N-diglycidyl aniline, (3 and 4-3', 4' epoxy cyclo) It is hexyl methyl hexane carboxylate and hexahydro phthalic anhydride diglycidyl ester, and they are the bisphenol A mold epoxy resin and/or a bisphenol female mold epoxy resin still more preferably. Two or more sorts may be mixed and used for these liquefied epoxy resins. Since it is liquefied in ordinary temperature, these liquefied epoxy resins have the low resin viscosity of the liquid crystal sealing compound at the time of the lamination of the vertical glass substrate at the time of liquid crystal cell manufacture, the lamination in ordinary temperature becomes possible, and it becomes easy to gap form them. [0010] The epoxy equivalent weight of the liquefied epoxy resin used by this invention is 190 or less still more preferably 210 or less preferably 230 or less. Or more by 230, reactivity with a curing agent is inferior and, also in workability, a problem comes out. Moreover, 1500 ppm or less of all chlorinity of the liquefied epoxy resin used for this invention are 1000 or less still more preferably 1200 or less preferably. The corrosion of the ITO electrode of a liquid crystal cell becomes [all chlorinity] remarkable or more by 1500. In addition, epoxy equivalent weight is JIS. *** chlorinity is measured by the hydrolyzing method by K7236 (it is below the same)

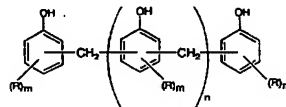
[0011] The novolak resin with which the softening temperature by the ring and ball method usually uses as a raw material 75 degrees C or less of compounds which are novolak resin 50 degrees C or less still more preferably 65 degrees C or less preferably, and have various kinds of phenolic hydroxyl groups as a curing agent (b) used by this invention is desirable. Softening temperature is JIS. It is measured by the ring and ball method specified to K7234.

[0012] As novolak resin, for example Bisphenol A, tetra-bromine bisphenol A, A Bisphenol F, Bisphenol S, 4, and 4'-biphenyl phenol, 2, 2', 6, 6'-tetramethyl - 4, 4'-biphenyl phenol, 2 and 2'-methylenebis (4-methyl-6-tert-butylphenol), Tris hydroxyphenyl methane, pyrogallol, the phenols that have a disopropylidene skeleton, The phenols which have fluorene frames, such as a 1 and 1-G 4-hydroxyphenyl fluorene, Polyphenol compounds, such as phenol-ized polybutadiene, a phenol, Cresol, ethylphenol, butylphenol, and octyl phenol Bisphenol A, bromine-ized bisphenol A, Bisphenol F The novolak resin which uses various phenols, such as Bisphenol S and naphthols, as a raw material, Xylene frame content phenol novolak resin, dicyclopentadiene frame content phenol novolak resin, Phenol system novolak resin, such as fluorene frame content phenol novolak resin, is mentioned. Preferably A phenol, cresol, ethylphenol, and butylphenol Octyl phenol, bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol S Novolak resin, xylene frame content phenol novolak resin which use various phenols, such as naphthols, as a raw material, It is various novolak resin, such as dicyclopentadiene frame content phenol novolak resin and fluorene frame content phenol novolak resin. Preferably Furthermore, a phenol, cresol, octyl phenol, bisphenol A, It is various novolak resin, such as novolak resin which uses various phenols, such as Bisphenol F, Bisphenol S, and naphthols, as a raw material. They are the phenol novolak resin which uses a phenol as a raw material preferably especially, and cresol novolak resin which uses cresol as a raw material.

[0013] These novolak resin is independent, or it is used for two or more sorts by it, mixing Moreover, the amount of the novolak resin used used by this invention is the 0.9 to 1.1 chemical equivalent preferably the 0.5 to 1.4 chemical equivalent as equivalent weight of the hydroxyl group in novolak resin to the epoxy equivalent weight of the epoxy resin in a sealing compound Moreover, novolak resin is obtained from the production process as mixture, although it has three or more phenolic hydroxyl groups in the dicarboxyl which usually has two phenolic hydroxyl groups in a molecule, and a molecule. The content of a dicarboxyl of the desirable phenol system novolak resin used by this invention is 30 - 50% of the weight of a thing more preferably 25 to 70% of the weight 20 to 60% of the weight.

[0014] The desirable novolak resin used by this invention is the novolak which uses mono phenols as a raw material and is the following general formula [0015]

[Formula 1]



[0016] (For the inside R of a formula, hydrogen, low-grade alkyl, and low-grade alkoxy *** may show a halogen, m may show the integer of 1-3, and R may be a different class when m is 2 or 3) n shows 0 or a forward integer. It is expressed.

[0017] In the above-mentioned formula, as low-grade alkyl, if alkyls of C1-C4, such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, and t-butyl, carry out low-grade alkoxy **, ARUKOKISHI of C1-C4, such as methoxy and ethoxy ***-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, and t-butoxy, is raised, for example for a bromine etc. as a halogen, for example. As for the positive integer in n, 1-10 are desirable.

[0018] As for the component whose curing agent which consists of phenol system novolak resin used by this invention is n=1 or more in the compound of the above-mentioned formula, it is more desirable for the component it is [component] n=0 since softening temperature is high to exist, and the abundance is 20 - 80 % of the weight usually in novolak resin about 30 - 50 % of the weight more preferably 25 to 70% of the weight (component whose remainder is n=1 or more).

[0019] The mixture of the above-mentioned phenol system novolak resin and a liquefied epoxy resin is liquefied in ordinary temperature, or it is desirable that it is what has softening temperature 50 degrees C or less by measurement of a ring and ball method. Moreover, the curing agent which consists of phenol system novolak resin used by this invention is preferably excellent in an adhesive property with a glass substrate, and humidity-tolerant reliability for weight per epoxy equivalent in combination with 230 or less liquefied epoxy resin. In a reaction with the epoxy resin of phenol system novolak resin, in order that flexibility may appear in structure upright in order to construct a bridge over linearity to the three-dimension structure of cross linkage by hardening of the phenol novolak curing agent of three or more (for example, setting at an above-mentioned ceremony compound of n=1) nucleides, the adhesive property of phenol novolak resin of a dicarboxyl (for example, setting at an above-mentioned ceremony compound of n=0) with a glass substrate is improving. Furthermore, since the phenol novolak resin used by this invention has softening temperature as low as 75 degrees C or less, it becomes what has the low resin viscosity of the liquid crystal sealing compound at the time of the vertical glass substrate lamination process at the time of liquid crystal cell manufacture, and lamination and gap formation become easy.

[0020] As a bulking agent (c) used by this invention, fused silica, a crystal silica, Silicon carbide, silicon nitride, boron nitride, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, A barium sulfate, a calcium sulfate, a mica, talc, clay, an alumina, Magnesium oxide, a zirconium dioxide, an aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide, A calcium silicate, aluminum silicate, silicic acid lithium aluminum, a silicic acid zirconium, Barium titanate, glass fiber, a carbon fiber, molybdenum disulfide, asbestos, etc. are mentioned. Preferably Fused silica, a crystal silica, silicon nitride, boron nitride, a calcium carbonate, It is a barium sulfate, a calcium sulfate, a mica, talc, clay, an alumina, an aluminum hydroxide, a calcium silicate, and aluminum silicate, and they are fused silica, a crystal silica, and an alumina still more preferably. These bulking agents are the cases where mix and use two or more sorts and a silica and an alumina are especially used together preferably.

[0021] 10 micrometers or less of 6 micrometers or less of maximum droplet sizes of the bulking agent used by this invention are 4 micrometers or less still more preferably preferably in measurement of the laser method, and the mean particle diameter is a thing 2 micrometers or less in 4 micrometers or less especially preferably. If the particle size of a bulking agent is larger than 10 micrometers, gap formation after the lamination of the vertical glass substrate at the time of liquid crystal cell manufacture cannot be performed well. The silica of such a

bulking agent is manufactured by crushing and classifying fused silica or a crystal silica. An alumina grinds the alumina which calcinated the alumina or ammonium alum made by flame hydrolysis of the alumina which calcinated the aluminum hydroxide and was able to do it, or anhydrous salt-ized aluminum, and was obtained, classified, and is manufactured.

[0022] five to 30 in liquid crystal sealing compound volume % excluding [the content in the liquid crystal sealing compound of the bulking agent used by this invention] the solvent -- it is 15 to 25 volume % more preferably. When the content of a bulking agent is lower than 5 volume %, since there are few amounts of bulking agents, it becomes hypoviscosity, and there is a possibility that who and crawling may become easy to happen on a glass substrate after liquid crystal sealing-compound spreading, and a seal configuration may be confused. Moreover, since there are too many bulking agent contents when there are more contents of a bulking agent than 30 volume %, gap formation of a liquid crystal cell will become impossible that it is hard to be crushed.

[0023] As a hardening accelerator (d) used for this invention For example, imidazole derivatives, imidazole derivatives, a phthalic acid, isophthalic acid, A terephthalic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid, naphthalene dicarboxylic acid, Amides, and these amides, phenols, such as salts with multiple-valued carboxylic acids, such as a maleic acid and oxalic acid, and a dicyandiamide. The diaz compound and this diaz compound, and phenols of salts [of said multiple-valued carboxylic acids or phosphoric acid], 1, and 8-diazabicyclo (5.4.0) undecene-7 grade. Phenols, such as phosphines, such as salts of said multiple-valued carboxylic acids or phosphoric acid, triphenyl phosphine, and tetra-phenyl phosphonium tetraphenylborate. 2 and 4, and 6-tris aminomethyl phenol, amine adduct, etc. are raised.

[0024] As imidazole derivatives, 2-methylimidazole, 2-phenylimidazole, 2-undecylimidazole, 2-heptadecylimidazole, 2-phenyl-4-methylimidazole, 1-benzyl-2-phenylimidazole, 1-benzyl-2-methylimidazole, 1-cyanoethyl-2-methylimidazole, 1-cyanoethyl-2-phenylimidazole, 1-cyanoethyl-2-undecylimidazole, 2, 4-diamino-6 (2'-methyl imidazole (1')) ethyl-s-triazine, 2, 4-diamino-6 (2'-undecyl imidazole (1')) ethyl-s-triazine, 2, 4-diamino-6 (2'-ethyl, 4-methyl imidazole (1')) ethyl-s-triazine, 2 A 4-diamino-6 (2'-methyl imidazole (1')) ethyl-s-triazine isocyanuric acid addition product, 2.3 addition products of 2-methylimidazole isocyanuric acid, a 2-phenylimidazole isocyanuric acid addition product, The 2-phenyl -3, 5-dihydroxy methyl imidazole, a 2-phenyl-4-hydroxymethyl-5-methyl imidazole, the 1-cyano ethyl-2-phenyl -3, 5-dicyano ethoxy methyl imidazole, etc. are raised.

[0025] As a desirable thing, they are salts with multiple-valued carboxylic acids, such as 2, a 4-diamino-6 (2'-methyl imidazole (1')) ethyl-s-triazine isocyanuric acid addition product, 2.3 addition products of 2-methylimidazole isocyanuric acid, a 2-phenylimidazole isocyanuric acid addition product, imidazole derivatives and a phthalic acid, isophthalic acid, a terephthalic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid, naphthalene dicarboxylic acid, a maleic acid, and oxalic acid, among these hardening accelerators, for example, Amine adduct etc. is raised, the addition of a hardening accelerator -- the epoxy resin 100 weight section -- receiving -- 0.5 - 20 weight section -- it is 1 - 15 weight section preferably, and is 2 - 10 weight section still more preferably.

[0026] Those who used it in the form of the latency hardening accelerator have merits, such as improvement in workability (extension of pot-life time amount), and these hardening accelerators have them. [desirable] It dissolves by a latency hardening accelerator's being a solid-state and heating it at a room temperature, and has the property to react as a hardening accelerator for the first time, and the hardening accelerator (for example, imidazole derivatives) of solid-state distributed process input output equipment which is hard to dissolve in the microcapsule mold-curing accelerator and solvent which used these hardening accelerators agent as the microcapsule, or an epoxy resin, amine adduct, etc. are mentioned.

[0027] 6 micrometers or less of 4 micrometers or less of mean particle diameter of the latency hardening accelerator of solid-state distributed process input output equipment are 3-micrometer or less extent more preferably in measurement of the laser method among these hardening accelerators. If a mean diameter uses a larger latency hardening accelerator

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/03/20

Titanate, Neo ARUKOKISHITORI (p-N- (beta-aminoethyl) aminophenyl) Titanium system coupling agents, such as titanate, Zr-acetylacetonate, Zr-methacrylate, Zr-propionate, Neo alkoxy zirconate, NEOARUKOKISHITORISU neo decanoyl zirconate, Neo alkoxy tris (dodeca noil) Benzene sulfonfyl zirconate, Neo alkoxy tris (ethylene diamino ethyl) Zirconate, Neo alkoxy tris (m-aminophenyl) Although zirconiums, such as zirconate, ammonium zirconium carbonate, aluminum-acetylacetonate, aluminum-methacrylate, and aluminum-propionate, or an aluminate coupling agent is mentioned It is a silicon system coupling agent preferably, and is an amino silane system coupling agent still more preferably. By using a coupling agent, humidity-tolerant reliability is excellent and a liquid crystal sealing compound with little lowering of the bond strength after moisture absorption is obtained.

[0031] The liquid crystal sealing compound of this invention may add a solvent, in order to raise workability, and to hypoviscosity-ize viscosity. As a solvent which can be used, an alcohols solvent, an ethers solvent, and an acetate system solvent are raised, for example, and these can be independent, or can mix one sort or two sorts or more, and can use them by the ratio of arbitration.

[0032] As an alcohols solvent, for example Alkyl alcohols, such as ethanol and isopropyl alcohol, 3-methyl-3-methoxybutanol, a 3-methyl-3-ethoxy butanol, A 3-methyl-3-n-propoxy butanol, a 3-methyl-3-isopropoxy butanol, Alkyl alcohols, such as 3-methyl-3-n-butoxy SHIBUTA Norian, 3-methyl-3-iso-butoxy SHIBUTA Norian, a 3-methyl-3-sec-butoxy butanol and 3-methyl-3-tert-butoxy SHIBUTA Norian, are raised.

[0033] As an ethers solvent, a monohydric alcohol ethers solvent, an alkylene glycol monoalkyl ether system solvent, an alkylene glycol dialkyl ethers solvent, a dialkylene glycol alkyl ether system solvent, a thoria RUKIREN glycol alkyl ether system solvent, etc. are raised, for example.

[0034] As a monohydric alcohol ethers solvent, it is the 3-methyl-3-methoxy BUTANORUME chll ether, 3-methyl-3-ethoxy butanol ether, 3-methyl-3-n-butoxy SHIBUTA Norian ethyl ether, the 3-methyl-3-ISOBUTOKISHISHI butanol propyl ether, 3-methyl-3-sec-butoxy butanol-isopropyl ether, and 3, for example, - Methyl-3-tert-butoxy butanol-n-butyl ether etc., is raised.

[0035] As an alkylene glycol monoalkyl ether system solvent For example, propylene glycol monomethyl ether, the propylene glycol monoethyl ether, The propylene glycol monopropyl ether, propylene glycol mono-isopropyl ether, Propylene glycol mono--n-butyl ether, the propylene glycol mono-isobutyl ether, Propylene glycol mono--sec-butyl ether, propylene glycol mono--tert-butyl ether, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, The ethylene glycol monopropyl ether, ethylene glycol mono-isopropyl ether, Ethylene glycol mono--n-butyl ether, the ethylene glycol mono-isobutyl ether, ethylene glycol mono--sec-butyl ether, ethylene glycol mono--tert-butyl ether, etc. are raised.

[0036] As an alkylene glycol dialkyl ethers solvent For example, propylene glycol wood ether, propylene glycol diethylether, Propylene glycol dipropyl ether, propylene glycol diisopropyl ether, Propylene GURIKORUJI-n-butyl ether, the propylene glycol diisobutyl ether, Propylene GURIKORUJI-sec-butyl ether, propylene GURIKORUJI-tert-butyl ether, Ethylene glycol wood ether, ethylene glycol diethylether, Ethylene glycol dipropyl ether, ethylene glycol diisopropyl ether, Ethylene GURIKORUJI-n-butyl ether, the ethylene glycol diisobutyl ether, ethylene glycol mono--sec-butyl ether, ethylene glycol mono--tert-butyl ether, etc. are raised.

[0037] As a dialkylene glycol alkyl ether system solvent For example, dipropylene glycol methyl ether, dipropylene glycol ethyl ether, Dipropylene glycol dipropyl ether, dipropylene glycol diisopropyl ether, Zypro pyrene GURIKORUJI-n-butyl ether, the dipropylene glycol diisobutyl ether, Zypro pyrene GURIKORUJI-sec-butyl ether, Zypro pyrene GURIKORUJI-tert-butyl ether, Diethylene-glycol wood ether (jig lime), diethylene-glycol diethylether, Diethylene-glycol dipropyl ether, diethylene-glycol diisopropyl ether, Diethylene GURIKORUJI-n-butyl ether, the diethylene-glycol diisobutyl ether, diethylene GURIKORUJI-sec-butyl ether, diethylene GURIKORUJI-tert-butyl ether, etc. are raised

[0038] As a thoria RUKIREN glycol alkyl ether system solvent For example, tripropylene glycol wood ether, tripropylene glycol diethylether, TORUJI propylene glycol dipropyl ether.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/03/20

than 6 micrometers, dispenser spreading is difficult, and the configuration after spreading does not have it, either, therefore it will become less uniform [the seal configuration after a seal] [uniform] Moreover, the rude roughness and fineness of a bulking agent are checked by the seal section behind the seal of the liquid crystal sealing compound which used the hardening accelerator with larger mean particle diameter than 6 micrometers.

[0028] The curing agent with which the softening temperature according [the liquid crystal sealing compound of this invention] to the above-mentioned liquefied epoxy resin (a) and a ring and ball method consists of novolak resin 75 degrees C or less (b), Particle size uses a bulking agent (c) 10 micrometers or less and a hardening accelerator (d) as an indispensable component, and softening temperature of the mixture (melting) of the (a) component and the (b) component is preferably characterized by 30 degrees C or less of 40 degrees C or less of 50 degrees C or less of liquefied things in ordinary temperature still more preferably by measurement of a ring and ball method. When softening temperature is higher than 50 degrees C, it considers as a liquefied liquid crystal sealing compound using a solvent, but since a liquid crystal sealing compound is not crushed by ordinary temperature when sticking a vertical glass substrate in order the evaporation process of a solvent is required, and the sealing compound after solvent volatilization serves as a solid further in this case and to perform lamination of the vertical glass substrate at the time of liquid crystal cell manufacture without heating to a vertical glass substrate, manufacture of a liquid crystal cell cannot be performed. When the liquid crystal sealing compound of this invention is liquefied in ordinary temperature, if workability is taken into consideration, 200-400poise (25 degrees C) extent is suitable for the viscosity.

[0029] One sort or two sorts or more of solid epoxy resins can be added to the liquid crystal sealing compound of this invention. As a solid epoxy resin used, bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol S, 4, a 4'-biphenyl phenol, 2, 2', 6, 6'-tetramethyl - 4,4'-biphenyl phenol, 2 and 2'-methylenebis (4-methyl-6-tert-butylphenol), Tris hydroxyphenyl methane, pyrogallol, the phenols that have a diisopropylidene skeleton, The phenols which have fluorene frames, such as a 1 and 1-G 4-hydroxyphenyl fluorene, The polyfunctional epoxy resin which is the glycidyl ether ghost of polyphenol compounds, such as phenol-ized polybutadiene, A phenol, cresol, ethylphenol, and butylphenol Octyl phenol, bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol S Novolak resin, xylylene frame content phenol novolak resin which use various phenols, such as naphthols, as a raw material, The glycidyl ether ghost of various novolak resin, such as dicyclopentadiene frame content phenol novolak resin and fluorene frame content phenol novolak resin, The cycloaliphatic epoxy resin, the isocyanuric ring which have aliphatic series frames, such as a cyclohexane, The heterocycle type epoxy resin, bromine-ized bisphenol A which have heterocycles, such as a hydantoin ring, The bromine-ized bisphenol F, the bromine-ized bisphenol S, a bromine-ized phenol novolak, The epoxy resin which glycidyl-ized bromine-ized phenols, such as a bromine-ized cresol novolak, is mentioned, and the amount used is used in the range which does not affect the melting point of the obtained sealing compound, workability, and physical properties. Moreover, 1500 ppm or less of all chlorinity of this solid epoxy resin are 1000 or less still more preferably 1200 or less preferably. The corrosion of the ITO electrode of a liquid crystal cell becomes [all chlorinity] remarkable or more by 1500.

[0030] A coupling agent can be added to the liquid crystal sealing compound of this invention. As a coupling agent, for example 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, 3'-glycidoxypropylmethyldimethoxysilane, 3'-glycidoxypropylmethyldimethoxysilane, 2 - (3, 4-epoxycyclohexyl) Ethyltrimethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)3-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)3-aminopropyl methyl trimethoxysilane, 3-aminopropyl triethoxysilane, 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, Vinyltrimethoxysilane, an N-(2-vinylbenzylamino)ethoxy3-aminopropyl trimethoxysilane hydrochloride, 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane, 3-chloropropylmethyldimethoxysilane, Silane system coupling agent agents, such as 3-chloropropyltrimethoxysilane, Isopropyl (N-ethylamino ethylamino) Titanate, isopropylisostearyl titanate, CHITANYUUMUJI (JOKUCHIRUPIRO phosphate) oxy-acetate, Tetra-isopropanol PIRUJI (dioctyl FOSU fight)

tripropylene glycol diisopropyl ether, Tripropylene GURIKORUJI-n-butyl ether, the tripropylene glycol diisobutyl ether, Tripropylene GURIKORUJI-sec-butyl ether, tripropylene GURIKORUJI-tert-butyl ether, Triethylene glycol wood ether, triethylene glycol diethylether, Triethylene glycol dipropyl ether, triethylene glycol diisopropyl ether, Triethylene glycol ***-n-butyl ether, the triethylene glycol diisobutyl ether, Alkylene glycol dialkyl ether, such as TORIECHIRENGURIKORUJI-sec-butyl ether and TORIECHIRENGURIKORUJI-tert-butyl ether, etc. are raised.

[0039] As an acetate system solvent, for example Ethylene glycol monomethyl ether acetate, Ethylene glycol monoethyl ether acetate, ethylene glycol monopropyl ether acetate, Ethylene glycol mono-isopropyl ether acetate, ethylene glycol mono--n-butyl ether acetate, Ethylene glycol mono--sec-butyl ether acetate, ethylene glycol MONOISO butyl ether acetate, Ethylene glycol mono--tert-butyl ether acetate, propylene glycol mono-methyl ether acetate, Propylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol mono-isopropyl ether acetate, Propylene glycol monopropylether acetate, propylene glycol mono--n-butyl ether acetate, Propylene glycol mono--sec-butyl ether acetate, propylene glycol MONOISO butyl ether acetate, Propylene glycol mono--tert-butyl ether acetate, 3-methyl-3-methoxy butyl acetate, 3-methyl-3-ethoxy butyl acetate, 3-methyl-3-propoxy butyl acetate, 3-methyl-3-isopropoxy butyl acetate, 3-methyl-3-n-butoxy ethyl acetate, 3-methyl-3-iso-butoxy SHIEUCHIRU acetate, Alkylene glycol monoalkyl ether acetate, such as 3-methyl-3-sec-BUTOKEI gardenia fruit butyl acetate and 3-methyl-3-tert-BUTOKEI gardenia fruit butyl acetate, Ethylene glycol diacetate, diethylene-glycol diacetate, Solvents, such as triethylene glycol diacetate, propylene glycol diacetate, dipropylene glycol diacetate, tripropylene glycol diacetate, and butyl acetate, are mentioned.

[0040] The viscosity which a liquid crystal sealing compound can apply by approaches, such as a dispenser or screen-stencil, for example, the amount of arbitration required to adjust to 200-400poise (25 degrees C), can be used for the amount of the solvent used, and 70% of the weight or more, the non-volatile constituent in a liquid crystal sealing compound usually uses it so that it may become 85 - 95% of the weight preferably.

[0041] A solvent is added the above mentioned epoxy resin, novolak resin, and if needed, and it dissolves by heating mixing churning, and further, the liquid crystal sealing compound of this invention can add the specified quantity, such as a coupling agent, a defoaming agent, and a leveling agent, a bulking agent, a hardening accelerator, and if needed, and can manufacture it by mixing with well-known mixed equipment, for example, a ball mill, a sand mill, 3 rolls, etc

[0042] The liquid crystal cell of this invention carries out opposite arrangement of the substrate of the couple which formed the predetermined electrode in the glass substrate at predetermined interval, carries out the seal of the perimeter by the liquid crystal sealing compound of this invention, and encloses liquid crystal with the gap. As the process, after adding spacers (gap control material), such as glass fiber, to the liquid crystal sealing compound of this invention, after applying this liquid crystal sealing compound to one side of the substrate of this couple with a dispenser, a solvent is evaporated with heating for [100 degrees-C] 10 minutes, and it can obtain by lamination and a press performing gap *** and subsequently, hardening a vertical glass substrate at 160-180 degrees C for 1 to 2 hours, for example. Thus, the liquid crystal cell of obtained this invention is excellent in an adhesive property and resistance to moist heat. As a spacer, glass fiber, a glass bead, etc. are raised, for example. Although the diameters differ according to the object, they are usually 4-7 micrometers preferably 2-10 micrometers, the liquid crystal sealing-compound 100 weight section of this invention excluding [the amount used] a solvent -- receiving -- 0.1 - 4 weight section -- desirable -- 0.5 - 2 weight section -- it is 0.9 - 1.5 weight section extent still more preferably

[0043]

[Example] An example is raised to below and this invention is explained to it in more detail

[0044] Weight per epoxy equivalent makes propylene glycol monomethyl ether acetate 40g of a solvent carry out the heating dissolution of 100g (RE-3105, 500 ppm of all chlorinity, Nippon Kayaku make) of the liquefied bisphenol A mold epoxy resins of 185, and the 34g (PN-152,

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/03/20

Nippon Kagaku make) the phenol novolak resin whose softening temperature is 50 degrees C as a curing agent, example 1 epoxy resin, this resin solution — as a bulking agent, particle size carried out N-phenyl-gamma-minopropyl trimethoxysilane 20g by 3 micrometers or less (mean particle diameter of 1.5 micrometers or less) silica 32g, particle size carried out mixed distribution with 3 rolls as 0.5 micrometers or less (mean particle diameter of 0.5 micrometers or less) alumina 83g, and a coupling agent, mean particle diameter added 3 micrometers or less 2 MADK-PW(made in formation [Shikoku I]) 5g as a hardening accelerator, and the liquid crystal sealing compound of this invention was obtained. The mixture of this epoxy resin and phenol novolak resin was liquefied at 25 degrees C, and viscosity was 1000poise (25 degrees C).

(0045) 7-micrometer glass fiber (1g is added to 100g of glass substrate lamination gap formation test profit **** liquid crystal sealing compounds as a spacer, and mixed churning is performed to them. This liquid crystal sealing compound is applied with a dispenser on a 50mmx50mm glass substrate, and after volatilizing a solvent, the glass substrate of the same size is covered over that glass substrate for superposition and a load at 25 degrees C with hot plate heating. It checks whether the liquid crystal sealing compound was crushed at this event, and the vertical glass substrate has stuck in it (superposition test of a glass substrate). Then, it crushes on a 140-degree C hot plate, applying a load, and checks [whether the liquid crystal sealing compound was crushed to the thickness of a 7-micrometer spacer and] under a microscope (gap formation test of a glass substrate). The result was shown in a table 2.

[0046] 7-micrometer crystal layer 1g is added to 100g of moisture-proof bond strength test profit **** liquid crystal sealing compounds as a spacer, and mixed churning is performed to them. After having applied this liquid crystal sealing compound with the dispenser on the 50mmx50mm glass substrate, and hot plate heating having performed solvent volatilization and hardening a 2mmx2mm glass piece at 180 degrees C of lamination on that liquid crystal sealing compound for 1 hour, the pre shear cooker test was performed on the conditions of 121 degrees C, two atmospheric pressures, and 100% of humidity, and shear bond strength was measured. The result was shown in a table 2.

[0047] It blended according to the formula of examples 2-5, the example 1 of a comparison, and two table 1, this invention or the liquid crystal sealing compound for a comparison was obtained like the example 1, and it evaluated similarly. The assessment result was shown in a table 2. As a table 2 shows, it turns out that examples 2-5 are excellent in ordinary temperature lamination nature and moisture resistance.

[0048]

[A table 1]

Table 1	[] Fruit	= Example The example of a comparison 1 2 3 4 5 6 epoxy resins A
(liquefied : weight per epoxy equivalent 185)	105	105 100 100 100 100 100 B (the shape of a solid-state; weight per epoxy equivalent 480) - 1 - 100 - Curing agent A (50 degrees C of softening temperature) 54 30 54 54 54 - B(60 degrees C of softening temperatures)- 17 - 24 - C - - - - - 15 Baking agent Silica with a particle size of 3 micrometers or less 32 32 95 - 32 15 An alumina with a particle size of 0.5 micrometers or less 83 83 - 125 83 50 hardening accelerator A - - - 5 -- Amine adduct 8 8 8 8 - 2--ethyl-4-methylimidazole - - - 2 - solvent 40 55 40 40 40 58 50 silane coupling agent 20 20 20 20 20 20 - - - - - Softening temperature of novolak resin 50 60 50 50 50 80 Softening temperature of the mixture of epoxy resin and a curing agent Liquid 35 Liquid-like Liquid 75 - [0049] Explanation epoxy-resin liquefied epoxy-resin (of an activity raw material) A: Bisphenol A mold epoxy resin (RE-310S Nippon Kayaku make) Solid-state-like epoxy-resin B: Bisphenol A mold epoxy resin (product made from Epicoat 1001 oil-dized shell)

Curing-agent curing agent A: Phenol novolak resin (PN-152: 40% Nippon Kayaku make of dikaryon content)

A curing agent C-2, a 4-diamino-6-(2'-methylimidazolyl (1)') ethyl-s-triazine isocyanuric acid addition product (made in formation [2 MAOK-PW Shikoku])

The hardening-accelerator hardening accelerator A.2, a 4-diamino-6-(2'-methyl imidazolyl (1)) ethyl-s-triazine isocyanuric acid addition product (made in formation [2 MAOK-PW Shikoku])

amine adduct (3 micrometers or less of mean diameters) Friend cure MY-H Ajinomoto 2-ethyl-4-methylimidazole 2E4M2 Shikoku -- formation -- make -- solvent propylene glycol monoethyl ether acetate silane coupling agent N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane (KBM-573 Shin-Etsu Chemical make)

[0050]

[A table 2]

[A table 2]
table 2 []

table 2	[] Fruit	** Example	Ratio	** Example	1	2	3	4	5	1	Superposition of 2 glass substrates
0	0	0	0	0	x	Gap formation of O glass substrate	0	0	0	0	Bond strength after an O ** O
moisture-proof test (kg/cm ²)											

300 290 312 322 300 240 50 [0051] O: lamination fitness **: although lamination of the glass substrate in ordinary temperature is not made, since a liquid crystal sealing compound fuses with heating, the gap broth at the time of heating is possible.

x: Poor lamination [0052] It turns out that the liquid crystal sealing compound of this invention has the superposition nature in the ordinary temperature of the vertical glass substrate at the time of liquid crystal cell manufacture, and a good gap plasticity, and they are excellent in moisture resistance so that clearly from a table 2.

{0053}

[Effect of the invention] Manufacture of the liquid crystal cell which the lamination of the vertical glass substrate at the time of liquid crystal cell manufacture was possible in ordinary temperature, and was excellent in bond strength, humidity-tolerant reliability, and flexibility was attained by using the liquid crystal sealing compound of this invention.

[Translation done.]